

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-190138

(43)Date of publication of application : 05.08.1988

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C22C 38/14
H01F 1/04

(21)Application number : 61-307147 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 23.12.1986 (72)Inventor : YONEYAMA TETSUTO
FUKUNO AKIRA

(30)Priority

Priority number : 61230979 Priority date : 29.09.1986 Priority country : JP

(54) RARE-EARTH PERMANENT MAGNET MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the temp. characteristics of coercive force without requiring Co as essential component, by incorporating specific amounts of Ti to a rare earth-Fe-B permanent magnet material.

CONSTITUTION: A permanent magnet material has a composition consisting of, by atom, 3W20% of at least one kind among rare-earth elements such as Nd, etc., 65W85% Fe, 1W15% B, and 0.1W10% Ti. If necessary, Co is incorporated by 65W85%, in total with Fe (Co is regulated to \leq 50% based on the total amount), or further, \leq 10% of at least one element among Al, Nd, and Zr is incorporated to the above composition. By this composition, the coercive force, at high temp., of the rare-earth permanent magnet material can be improved. Moreover, the temp. characteristics of residual magnetic flux density can be improved by the addition of Co.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-190138

⑤Int.Cl.¹
C 22 C 38/00
38/14
H 01 F 1/04

識別記号
303

府内整理番号
D-6813-4K

⑥公開 昭和63年(1988)8月5日
H-7354-5E 審査請求 未請求 発明の数 4 (全6頁)

⑦発明の名称 希土類永久磁石材料

⑧特願 昭61-307147

⑨出願 昭61(1986)12月23日

優先権主張 ⑩昭61(1986)9月29日 ⑪日本(JP) ⑫特願 昭61-230979

⑬発明者 米山哲人 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑭発明者 福野亮 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑮出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

明細書

1. 発明の名称

希土類永久磁石材料

2. 特許請求の範囲

1. 希土類元素の少なくとも一種を3~20原子%、Feを6.5~8.5原子%、Bを1~1.5原子%、Tiを0.1~1.0原子%含有し、保磁力の温度特性が優れていることを特徴とする希土類永久磁石材料。

2. 希土類元素の少なくとも一種を3~20原子%、FeとCoを合計で6.5~8.5原子% (ただし、FeとCoの合計量に対してCoは5.0原子%以下)、Bを1~1.5原子%、Tiを0.1~1.0原子%含有し、保磁力の温度特性および残留磁束密度の温度特性が優れることを特徴とする希土類永久磁石材料。

3. 希土類元素の少なくとも一種を3~20原子%、Feを6.5~8.5原子%、Bを1~1.5原子%、Tiを0.1~1.0原子%、Al、Nb、Zrの少なくとも一種を1.0%以下含有し、保磁力の温度特性が優れることを特徴とする希土類永久磁石材料。

し、保磁力の温度特性が優れていることを特徴とする希土類永久磁石材料。

4. 希土類元素の少なくとも一種を3~20原子%、FeとCoを合計で6.5~8.5原子% (ただし、FeとCoの合計量に対してCoは5.0原子%以下)、Bを1~1.5原子%、Tiを0.1~1.0原子%、Al、Nb、Zrの少なくとも一種を1.0%以下含有し、保磁力の温度特性および残留磁束密度の温度特性が優れることを特徴とする希土類永久磁石材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、希土類-鉄-ホウ素系高性能永久磁石材料に関するものであり、さらに詳しく述べるならばその保磁力の温度特性の改良に関するものである。

(従来の技術)

希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は、高価なコバルト等を必須成分とせずにまた安価な工業材料である鉄を多量に用いることによって、優

れた磁石特性を実現する。これまで、より一層の磁石特性の向上を図り、より安価な元素を使用しつつ良好な磁石特性の達成し、あるいは加工性を向上する等の方法によって、従来の一般的永久磁石である希土類コバルト永久磁石、フェライト磁石に代替しあるいはこれらの磁石と競合できる希土類一鉄一ホウ素系高性能永久磁石材料を提供するための研究が活発になされている。

特開昭60-68604号公報は、サマリウムのような希少な希土類元素を使用せず、室温で良好な磁石特性を有する希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料を提供することを目的とした発明に関する。同公報では、 $Fe-R-B-M$ (M_1+M_2 、ただし、 M_1 は、V、Ta、W、Nb、Mo、Cr、 M_2 は、Ti、Hf、Ni、Sn、Zr、Mn、Ge、Bi) を基本組成とする材料は焼結および熱処理により、磁気特性、特に保磁力と角型性が優れた永久磁石となると説明されている。その実施例では、ネオジウムを希土類元素とし、焼結後熱処理を行なうこと

により約7~12 kOe の保磁力 (iH_c) が得られている。

本出願人の先願に係る特願昭60-259817号において、2.5~4.2重量%の1種または2種以上の希土類元素、0.5~5重量%のホウ素、0.02~1.5%のM (但しMはAl、Nb、Mn、Niの少なくとも1種)、残部鉄より実質的になる希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料に0.5~2.0%のCoを添加することにより保磁力が改善されることを示した。

本出願人の先願に係る特願昭60-259818号において、2.5~4.4重量%の1種または2種以上の希土類元素、0.5~5重量%のホウ素、0.02~1.5%のM (但し、MはAl、Nb、Mn、Ni、Ta、Mo、W、Ge、V、Ni、Cr、Co、Biの少なくとも1種)、残部鉄よりなる組成の範囲内での極く狭い熱処理温度範囲で加熱後の急冷を行なうと保磁力がピークを示す狭い範囲があり、かつこの範囲と熱処理温度範囲は相互に関連して変化することを示した。M元素は保磁力の増大。

減磁曲線の角型性改善に効果があった。

従来の技術では保磁力の割定温度は特記されておらないか、あるいは室温であることが明示されていた。

また、磁石特性の温度特性を改善するための研究として、残留磁束密度が温度に対して安定になるようにコバルトを添加することが知られている。このコバルト添加はキュリー点を高めることにより残留磁束密度の温度特性を改善するものである。

(発明が解決しようとする問題点)

希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料の諸特性の中で保磁力は温度に鋭敏であり、希土類コバルト永久磁石の保磁力 (iH_c) の温度係数が0.15%/°Cであるのに対し、希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料の保磁力 (iH_c) の温度係数は0.6~0.7%/°Cと4倍以上高いという問題点があった。したがって、希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料は温度上昇に伴って減磁する危険が大きく、磁気回路上での限定された設計を余

儀なくされていた。さらには、例えば、熱帯で使用する自動車のエンジンルーム内の部品用永久磁石としては使用不可能であった。希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料は保磁力の温度係数が大きいところに実用上の問題があることは従来より知られていたが、保磁力の絶対値を大きくすること以外に問題点解決手段はないと考えられていた(日経マテリアル、1986、4-28(No.9) 第80頁)。ところが、本発明者は、希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料を常温よりかなり高温まで使用する場合必要になる諸特性について研究を行なったところ、保磁力の絶対値を増大させる手段によらず保磁力の温度係数を小さくできることを見出した。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、従来知られている希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料の添加元素を添加して保磁力 (iH_c) の温度係数を測定する多くの実験を行ない、その結果Tiが他の元素には見られない保磁力を温度不敏感にする作用を有すること

を発見しそして本発明を完成した。

本発明は、希土類元素の少なくとも一種を3～20原子%、Feを6.5～8.5原子%、Bを1～1.5原子%、Tiを0.1～1.0原子%含有し、保磁力の温度特性が優れている希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料を提供する。

以下、第1図を参照して、Tiが保磁力を温度不敏感にする作用を説明する。

第1図、第2図は、14%Nd-1%Dy-0.5%Al+8%^{0~}B-3%^{0~}Ti-baFe(百分率は原子%)、14%Nd-1%Dy-8%^{0~}B-5%^{0~}Ti-baFe(百分率は原子%)の磁石材料のTi含有量と保磁力の温度係数および残留磁化の関係を示すグラフである。保磁力の温度係数は20℃から120℃までの保磁力の変化を温度差(dT)に対する百分率として求めた。また、磁石材料は通常の焼結法で成形後1100℃で熱処理を行なって作製した。

第1図、第2図より、Tiが0.1%以上添加されると(dHc/dT)がTi無添加の場合に比較

は、Nd単独、Pr単独、NdとPrの組み合わせ、NdとCeの組み合わせ、SmとPrの組み合わせ、PrとYの組み合わせ、Nd、PrとLaの組み合わせ、Tb単独、Dy単独、Ho単独、ErとTbの組み合わせなどが可能である。これらの組み合わせの場合、各元素の量比は任意に定められる。しかしながらLaとCeの単独使用は磁気特性を損なうため、同時に使用しつつその量比はいづれか一方の元素に偏らないようになることが望ましい(特開昭61-159708号参照)。希土類元素の含有量が3原子%未満であると、保磁力が低くなり、一方その含有量が2.0原子%を越えると残留磁束密度が低くなり、高性能磁石としての実用性がなくなるため、希土類元素の含有量を3原子%未満、2.0原子%以下とした。また、Bの含有量が1原子%未満であると、保磁力が低くなり、一方その含有量が1.5原子%を越えると残留磁束密度が低くなる。本発明が最も特徴とする元素であるTiの含有量が0.1原子%未満あると保磁力を温度不敏感

して40%以上低くなるというTiの顕著な作用が明らかである。なお、Ti以外の元素にはこのようない作用はなく、添加量にかかわらず保磁力の温度係数(dHc/dT)は0.6～0.7%/°Cという希土類一鉄一ホウ素系組成固有の値に留った。Tiは残留磁化(Br)を直線的に低下させる。このようないTiの作用は、Tiが非磁性であるからであり、Tiなどの非磁性元素が残留磁化(Br)を低下させることは従来より知られていた。Tiは従来より知られていたように保磁力を向上させる。第1図、第2図でもTiの添加量とともに保磁力が向上している。

この様にTiは保磁力の温度係数(dHc/dT)を顕著に低下させる。

以下本発明にかかる永久磁石の組成およびその限定理由を説明する。

希土類元素の1種以上であって、Nd、Pr、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Er、Sm、Gd、Pm、Eu、Gd、Lu、Yなどを包含する。これらの元素の選択について

にする作用が十分でなく、一方その含有量が1.0原子%を越えると残留磁束密度が低くなるため、Tiの含有量を0.1原子%以上1.0原子%以下とした。Tiの含有量が0.5～1原子%であると残留磁束密度の低下が少なく保磁力の温度特性がほぼ最大限度まで改善される。

本発明は上記組成を基本系としてさらに添加成分を含む希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料を提供する。その一つは、希土類元素の少なくとも一種を3～20原子%、FeとCoを合計で6.5～8.5原子%(ただし、FeとCoの合計量に對してCoは5.0原子%以下)、Bを1～1.5原子%、Tiを0.1～1.0原子%含有する永久磁石材料である。CoはFeを置換して、キュリ一点(Tc)を高めることにより残留磁束密度の温度特性を向上させる作用がある。Coの含有量は磁石全体に對して最大40.5%になる。この含有量を越えると残留磁束密度が低下する為FeとCoを合計で6.5～8.5原子%のFeとCoの合計量に對してCoは5.0原子%以下とした。

本発明は上記基本系組成またはCo添加系組成に、Al、Nb、Zrの少なくとも一種を10%以下を添加することができる。

14.2%Nd-0.5%Dy-7.5%B-2%Ti-baFe(百分率は原子%)の基本系組成にAl、Nb、Zrを添加したときの保磁力およびその温度係数を次表に示す。

表 1

添加元素	添加量 (at%)	保磁力(iHc) (kOe)	保磁力(iHc)温度 係数 (%/O)
無添加	—	13.0	0.33
Al	1.0	17.0	0.32
Nb	0.8	17.5	0.35
Zr	0.75	14.0	0.30
Al Nb	0.4 0.5	16.5	0.32
Al Zr	0.5 0.3	17.5	0.33
Nb Zr	0.4 0.5	16.8	0.31

(作・用)

保磁力の温度係数($d\text{IHc}/dT$)が0.6~0.7%/Oである従来の希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料では、200°Cの室温から1000°Cまで温度が上昇すると約半分に保磁力が低下する。したがって室温における保磁力(iHc)が5~10kOeの磁石の保磁力(iHc)は2~5kOeとなる。この程度の反磁界は汎用永久磁石回転機の場合には現実に発生しているので、Tiを含有しない永久磁石は消磁により磁石としての機能を失ってしまうか、あるいは消磁を避けようとすると限定された磁気回路の設計を余儀なくされる。これに対してTiを含有する永久磁石は、保磁力の温度係数の改善により、磁石特性が測定温度の範囲内で安定したものとなる。保磁力の温度係数は、Tiの最良添加範囲において、約0.30~0.45%(温度範囲20°C~120°C)となる。

以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例)

なお、保磁力の温度係数の測定は室温~1000°Cで行なった。

表1よりAl、Nb、Zrは保磁力の温度係数の改善も劣化もしないが、保磁力の絶対値を高めることにより高温での保磁力を向上することができる。

Al、Nb、Zrの添加量が10原子%を越えると、残留磁束密度が低下するため、その添加量(2種以上添加の場合は合計量)を10原子%以下にした。

本発明に係る永久磁石は公知の液体急冷法、液体急冷一時効法、焼結法、粉末結合法さらに鍛造法などにより製造可能である。製造方法と保磁力の温度係数の関連は特記認められない。製造条件についても特に保磁力の温度係数との関連は特記認められない。熱処理、焼結法における圧縮、焼結などの条件に磁石特性上の好ましい範囲があることは、本出願人の特願昭60-205005号で公知であり、これらの条件を本発明において適宜採用することができる。

表2に組成を示すインゴットを真空溶解法により得、焼結法および液体急冷法(試料No.9, 14)のそれぞれの大きさの粒度にインゴットを粉碎した。液体急冷法では溶解するつぼに入る大きさにインゴットを粉碎後、溶解し、 5×10^6 ~ 10^8 °C/secの冷却速度で急冷を行ない、厚さがおよそ20μm、幅が10mmのリボンを作製した。このリボンを650°Cで熱処理した。焼結法ではインゴットを粗粉碎、微粉碎によって平均粒径2~10μmの寸法に調整した粉末を15kOeの磁場中で圧縮成型し、次に1000~1100°Cで焼結後、600°Cで熱処理した。永久磁石の特性を表2に示す。表中試料1~9は本発明の実施例、10~14は比較例である。これらのデータよりTiは保磁力の温度係数を低下させるとともにその絶対値を高めることができる。

表 2

No.	組成 (原子 %)	$diHc/dT$	iHc	Br	$(BH)_{max}$
1	15Nd-7.6Fe-3B-0.5Ti	0.36%/ $^{\circ}$ C	20kOe	120kG	3.91MGOe
2	14.5Nd-0.5Dy-7.6Fe-7.5B-0.5Ti	0.32	1.30	1.24	3.70
3	11Nd-4Pr-7.5Fe-1Zr-8B-1Ti	0.35	1.25	1.21	3.46
4	7.5Ce-3.5La-3Nd-1Pr-7.45Fe-1Al- -8B-1.5Ti	0.42	8.0	9.0	16.5
5	6.0Ce-1.5La-3Nd-1Pr-1.5Dy-7.13Fe- -1Nd-8B-2Ti	0.40	1.20	8.8	16.0
6	15Nd-6.0Fe-1.47Ce-8B-1.2Ti	0.41	8.5	12.9	39.3
7	6Ce-2.5La-6Nd-1Pr-7.6Fe-0.5Al- -7.8B-0.7Ti	0.43	6.5	9.4	24.5

(発明の効果)

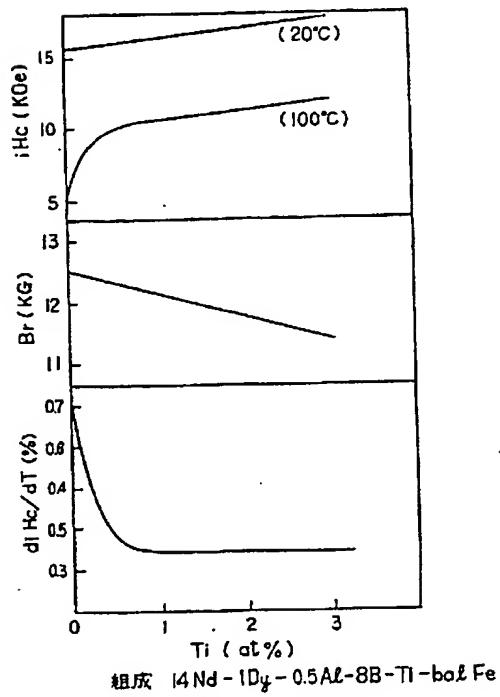
本発明によると、保磁力の絶対値を高める手段を採用せずに高温での保磁力を高めることができる。保磁力の絶対値を高める手段を採用する場合、希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料のTi以外の添加金属を用いると相当多量添加をしなければ高温で保磁力を高める効果がなく、そのため残留磁束密度が低下する弊害が生じた。また、重希土類を使用すると保磁力の絶対値は上昇するが、コスト高になる、等の弊害が生じる。これらの弊害は希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料の競争力を著しく弱める。本発明者が見出したTi添加は、これらの弊害を全く伴わずに、希土類一鉄一ホウ素永久磁石材料の最大の欠点のひとつとして解説が切望されていた保磁力の高い温度係数を解決するものであり、磁石産業の発展に寄与するところが大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はTiの添加量と磁石特性の関係を示すグラフである。

No.	組成 (原子 %)	$diHc/dT$	iHc	Br	$(BH)_{max}$
8	14.5Nd-0.5Dy-7.6Fe-7.5B-1.5Ti	0.30%/ $^{\circ}$ C	1.25kOe	120kG	3.45MGOe
9	14.5Nd-7.7Fe-7.5B-1Ti	0.28	1.50	8.2	15.0
10	8Nd-7.7Fe-8B	0.65	9.0	12.9	39.3
11	14.5Nd-0.5Dy-7.7Fe-8B	0.60	12.0	12.4	37.0
12	15Nd-6.0Fe-7.0B-8B	0.63	8.8	12.9	34.5
13	7.5Ce-3.5La-3Nd-1Pr-7.2Fe-1Al-8B	0.68	7.8	9.4	24.2
14	14.5Nd-7.8Fe-7.5B	0.57	1.40	8.4	14.0

図面の序書(内容に変更なし)



第1図

適

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第307147号

2. 発明の名称 希土類永久磁石材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名前 (306) ティーディーケイ株式会社

代表者 佐藤 博



4. 補正命令の日付(発送日)

昭和62年3月24日

5. 補正の対象

「図面」

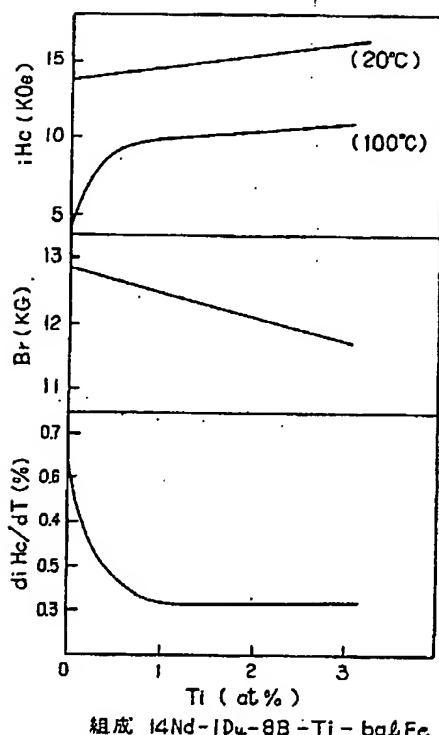
6. 補正の内容

「願書に最初に添付した図面の添書・別紙の通り

(内容の変更なし)

7. 添付書類の目録

図面の添書 1通



第2図